

DERWENT-ACC-NO: 1987-211454

DERWENT-WEEK: 198730

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Solid electrolyte compsn. useful for prim or sec.
battery - comprises crosslinked branched
polyethyleneimine with poly:functional; epoxy cpd., and
inorganic electrolyte

PATENT-ASSIGNEE: UBE IND LTD[UBEI]

PRIORITY-DATA: 1985JP-0280660 (December 13, 1985)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
JP 62140306 A	June 23, 1987	N/A	004

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 62140306A	N/A	1985JP-0280660	December 13, 1985

INT-CL (IPC): C08G073/02, C08K003/00, C08L079/02, H01B001/20,
H01M006/18, H01M008/10, H01M010/39

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62140306A

BASIC-ABSTRACT:

Solid electrolyte compsn comprises (A) cross-linked polymer prepd. by cross-linking branched polyethyleneimine with poly-functional epoxy cpd. and (B) inorganic electrolyte. Pref (A) is polymer of formula (I). (x and y are integers so mol. ratios of prim, sec and tert amin gps is 1:2:1). It has mol. wt. of 300-100,000. Epoxy cpd. is pref. diepoxyalkane (e.g. 1,3-diepoxybutane or 1,7-diepoxy-octane), epoxy resin of polyalkylene glycol type (e.g. epoxy resin of bisphenol A or F type, novolak epoxy resin or polyfunctional phenol type, diglycidyl ether cpd prepd by reacting resorcinol and epihalohydrin,

aralkyl epoxy resin or epoxy resin of hydantoin type. It is used in an amt. of 1-50 PHR. (B) is pref. LiClO_4 , LiI , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , LiPF_6 , LiSCN , NaI , NaSCN , NaBr , CsSCN , AgNO_3 , CuCl_2 or $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. It is in the compsn. in an

amt of 0.1-100 mol% per unit monomer of branched polyethylen-imine. The compsn. is prepd. by blending uniformly the imine and the inorganic electrolyte and cross-linking the polyethylene imine by adding the mixt. with the epoxy cpd and heating the mixt. opt in the presence of solvent (e.g. methanol). When the compsn is formed into a sheet etc the compsn is formed prior to the termination of the cross-linking reaction.

USE/ADVANTAGE - Compsn has high-ion conductivity and moulding workability.

Useful as a solid electrolyte for prim or sec battery, fuel cell or electrochromic display element. It contains no liq. component so that it has high storage stability and long life.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A21 A85 L03 X12 X16

CPI-CODES: A05-A01E; A05-J07; A08-D; A12-E06; A12-E11A; L03-E01C;
L03-E04;
L03-G05C;

EPI-CODES: X12-D01X; X16-A02; X16-B01X; X16-C; X16-J;

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-140306

⑪ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和62年(1987)6月23日
H 01 B 1/20		Z-8222-5E	
C 08 K 3/00	CAH		
C 08 L 79/02	LQZ	2102-4J	
// C 08 G 73/02	NTC	2102-4J	
H 01 M 6/18		E-7239-5H	
8/10		7623-5H	
10/39		A-8424-5H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 固体電解質組成物

⑮ 特 願 昭60-280660

⑯ 出 願 昭60(1985)12月13日

⑰ 発 明 者 高 橋 透 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内

⑱ 出 願 人 宇部興産株式会社 宇部市西本町1丁目12番32号

⑲ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

明 細 書

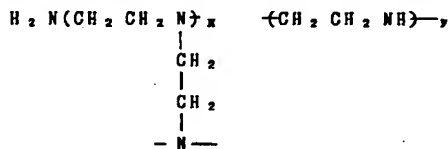
1. 発明の名称

固体電解質組成物

2. 特許請求の範囲

1. 分枝状ポリエチレンイミンを多官能性エポキシ化合物で架橋してなる架橋重合体と無機電解質とを含むことを特徴とする固体電解質組成物。

2. 分枝状ポリエチレンイミンが下記一般式：



で表わされるものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の固体電解質組成物。

3. 分枝状ポリエチレンイミンが、300～100000の範囲内の分子量を有するものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の固体電解質組成物。

4. 多官能性エポキシ化合物がジエポキシアルカンもしくはポリアルキレングリコール型エポキ

シ樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の固体電解質組成物。

5. 多官能性エポキシ化合物が、分枝状ポリエチレンイミンに対して1～50モル％の割合で用いられていることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の固体電解質組成物。

6. 無機電解質が、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiSCN 、 NaI 、 NaSCN 、 NaBr 、 KI 、 CsSCN 、 AgNO_3 、 CuCl_2 、および $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ からなる群より選ばれるものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の固体電解質組成物。

7. 無機電解質が、分枝状ポリエチレンイミンのモノマー単位当り0.1～100モル％の範囲にある量にて含まれていることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の固体電解質組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術的分野〕

本発明は、イオン導電性の固体電解質組成物に関するものである。

〔発明の背景〕

一次電池、二次電池、燃料電池、エレクトロクロミック(ECD)表示素子などの電解質としては従来より液体のものが用いられてきた。しかしながら、液体電解質は、部品外部への液漏れ、電極物質の溶出などが発生しやすいため長期信頼性の問題がある。

それに対して、固体電解質はそのような問題がなく各装置の部品の構成が簡略化でき、更に薄膜化により部品の軽量化、小型化が可能となる利点を有している。これらの特徴は、エレクトロニクスの進展に伴った小型、軽量で信頼性の高い各種電子部品に対する要求に適合しているため、その開発研究が活発に行なわれている。

固体電解質材料としては、従来より、主に無機物、例えばβ-アルミナ、酸化銀ルビジウム、ヨ

ウ化リチウムなどが知られている。しかし、無機物は任意の形に成形、成膜するのが困難な場合が多く、かつ一般に高価格であるため、実用上は問題が多い。

一方、高分子物質(ポリマー)は均一な薄膜を任意の形状に容易に加工できる長所があるところから、種々のポリマーを用いた固体電解質がこれまでに提案されている。すなわち、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロルヒドリン、ポリエチレンサクシネートなどのポリマーと、Li、Naなどの無機イオン塩との組合せからなる固体電解質組成物及びそれらの組成物を用いた電池が既に提案されている(例、特開昭58-75779号、同58-108667号、同58-188062号、同58-188063号、同59-71263号公報)。しかしながら、これらの組成物は、イオン導電性が充分でないため、現在の段階では実用化までには至っていない。

また、ポリマーと無機イオン塩との組成物の導電率を高めるための方法として、見掛け上は図形

3

状態を保つ範囲で該組成物に有機溶媒を適量加える方法も提案されている(例、特開昭57-137359号、同57-137360号、同57-143355号、同57-143356号、同59-149601号、同59-230031号など)。しかし、有機溶媒を含有する組成物はその有機溶媒の含有量が少量であっても、長期にわたって微量づつ溶媒が気化し、性質が劣化するという欠点を有している。

さらに、ポリマーとアルカリ塩との組成物に二次ポリマーを加え、光照射または加熱カレンダー加工によって網状構造とした固体電解質も提案されている(特開昭58-82477号公報)。

さらにまた、ポリマーとして線状ポリエチレンイミンを用い、アルカリ金属などのイオン塩との組成物が固体電解質として有効であることが報告されている(Macromolecules Vol. 18, 825~827頁(1985年))。しかし、線状ポリエチレンイミンは結晶性であり、これを用いた固体電解質組成物のイオン導電率は充分とはいえない。

5

4

〔発明の目的および構成〕

本発明者は、ポリエチレンイミンをポリマーとして用いた高いイオン導電性と優れた成形加工性を持つ固体電解質組成物を得ることを目的に研究を行なった結果、本発明に到達した。

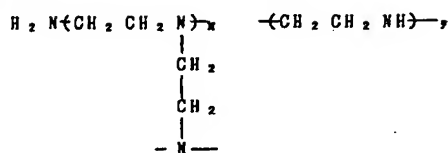
すなわち、本発明者は、線状ポリエチレンイミンが結晶性であるのに対して、分枝状ポリエチレンイミンは本質的に非晶質であることに着目し、この分枝状ポリエチレンイミンを多官能性エポキシ化合物によって架橋して形成した架橋重合体と無機電解質との組成物が、高いイオン導電性と優れた成形加工性を持つことを見だし、本発明に到達した。

すなわち、本発明は分枝状ポリエチレンイミンを多官能性エポキシ化合物で架橋してなる架橋重合体と無機電解質とを含むことを特徴とする固体電解質組成物にある。

本発明の固体電解質組成物における分枝状ポリエチレンイミンは、第一級、第二級、および第三級のアミノ基を含む枝分れを有し、次の一般式に

6

より表わされるポリマーである。



上記の一般式を有する分枝状ポリエチレンイミンは既に知られている。そして、その分子量も数百から数百万という広範な範囲内で変動させることができる。本発明において使用するのに好ましい分枝状ポリエチレンイミンは、分子量が300～100000、好ましくは1000～100000の範囲内のものである。

なお、上記の一般式で表される分枝状ポリエチレンイミンの代表的な例では、第一級、第二級、および第三級の各アミノ基のモル比は、おおよそ1:2:1となる。

分枝状ポリエチレンイミンを架橋するために用いられる多官能性エポキシ化合物は、公知の多官能性エポキシ化合物から任意に選択することができる。本発明における分枝状ポリエチレンイミン

7

(繰返し単位)に対しては、0.1～50モル%の割合で用いられていることが好ましく、さらに0.5～20モル%の割合で用いられていることが特に好ましい。多官能性エポキシ化合物が少なすぎると組成物が軟化し、場合によっては液状(分子量が高くない分枝状ポリエチレンイミン自体は常温で液状である)となる。また多すぎると組成物がもろくなり、成形性や成膜性が劣る結果となる。

本発明の電解質組成物に含まれる無機電解質には特に制限はないが、たとえば、 LiClO_4 、 LiI 、 LiSCN 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 NaI 、 NaSCN 、 NaBr 、 KI 、 CsSCN 、 AgNO_3 、 CuCl_2 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ などの電解質を使用することができる。

無機電解質が、ポリエチレンイミンのエチレンイミンモノマー単位当たり0.1～100モル%の範囲にある量にて使用することが好ましく、さらに0.5～20モル%の範囲にある量にて使用す

の架橋との目的に特に適した多官能性エポキシ化合物としてはジエポキシアルカン(例、1,3-ジエポキシブタンおよび1,7-ジエポキシオクタン)、ポリアルキレングリコール型エポキシ樹脂(例、ポリエチレングリコール型エポキシ樹脂)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック樹脂とエピハロヒドリンとの反応によって得られるノボラックエポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型多官能エポキシ樹脂、レゾルシノールとエポハロヒドリンとの反応で得られるジグリシジルエーテル化合物、環状脂肪族エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂を挙げることができる。

なお、多官能性エポキシ化合物は、分枝状ポリエチレンイミンに対して1～50重量%の割合で用いられていることが好ましく、さらに2～20重量%の割合で用いられていることが特に好ましい。また、多官能性エポキシ化合物は、分枝状ポリエチレンイミンのエチレンイミンユニット

8

ることが特に好ましい。無機電解質の使用量が多すぎる場合には、過剰の無機電解質が解離せず、単にポリエチレンイミン構造体中に混在するのみになり、このためイオン導電性が逆に低下する。

本発明の固体電解質組成物は、たとえばまず、分枝状ポリエチレンイミンと無機電解質とを均一に混合し、次いで、得られた混合物に多官能性エポキシ化合物を加えることにより架橋反応を発生させて製造することができる。なお、これらの工程において必要に応じて(例えば、分枝状ポリエチレンイミンが固体である場合)、アルコール(例、メタノール)などの良溶媒を用いてもよい。架橋反応は加熱下に行なうことが好ましい。

なお、本発明の固体電解質組成物をシート状などの形態に成形したい場合には、架橋反応の完了前に所望の形態に成形することが好ましい。

[発明の効果]

本発明の固体電解質組成物は高いイオン導電性と優れた成形加工性を持つため、一次電池、二次電池、燃料電池、エレクトロクロミック表示素子

9

10

などに使用する固体電解質として極めて有用であり、また液体成分を含有しない固体電解質であるため保存性において優れ、長期間の使用が可能となる。

【実施例】

【実施例1】

分枝状ポリエチレンイミン（商品名：エポミン SP-300、日本触媒化学工業製、分子量：30000）1gとLiClO₄ 0.123g（ポリエチレンイミンのモノマー単位当り5モル%）とを、4ccのメタノールに溶解し、得られた溶液にポリエチレングリコール型エポキシ化合物（商品名：DER732、ダウ・ケミカル・カンパニー）0.056g（ポリエチレンイミンのモノマー単位当り：0.75モル%）を加えて均一に混合した。この混合物をガラスシャーレに流延し、窒素気流下でメタノールを留去し、さらに100℃で真空下乾燥し、膜厚約400μmの透明な膜を得た。

上記の膜を直径15mmの円盤状にして両面に

導電性銀ペーストを塗布して電極を形成し、これに交流電圧を印加して複素インピーダンス法によりイオン導電率を算出した。その結果、23℃で $0.25 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ の値を得た。なお、 $S = \Omega^{-1}$ である。

【実施例2】

LiClO₄の量を2.5モル%とした以外は実施例1と同様にして透明な膜を得た。

この膜について実施例1と同様の方法により導電率を測定したところ $0.54 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ （23℃で）の値を得た。

【比較例1】

無機塩（LiClO₄）を用いなかった以外は実施例1と同様にして透明な膜を得た。

この膜について実施例1と同様の方法により導電率を測定したところ $0.42 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ （25℃）の値を得た。

【比較例2】

ポリマー材料として分枝状ポリエチレンイミンの代りに線状ポリエチレンイミンを用いた以外は

11

実施例1と同様にして透明な膜を得た。なお、線状ポリエチレンイミンはMacromolecules Vol. 5, 108頁（1972年）を参照して合成したもので、その分子量は約2000であった。

この膜について実施例1と同様の方法により導電率を測定したところ $0.54 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ （30℃）の値を得た。すなわち、測定温度を上げれば導電率は上昇するはずであるが、分枝状ポリエチレンイミンの代りに線状ポリエチレンイミンを用いた場合には、測定温度が高くなったにもかかわらず、導電率は低下している。

12

特許出願人 宇部興産株式会社
代理人 弁理士 柳川泰男

13

—26—